

PCT/JP03/04281

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Rec'd PCT/PTO 07 SEP 2004
03.04.03
10/506891

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 4月 3日

出願番号

Application Number:

特願2002-100744

[ST.10/C]:

[JP2002-100744]

出願人

Applicant(s):

協和油化株式会社

REC'D 05 JUN 2003

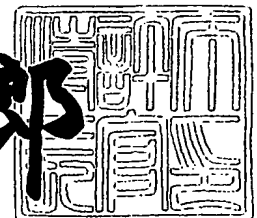
WIPO PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3035768

【書類名】 特許願

【整理番号】 H14-063YH1

【提出日】 平成14年 4月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 18/06
C08G 61/00
C08G 63/00
C08G 65/00

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社
四日市研究所内

【氏名】 児玉 彩

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社
四日市研究所内

【氏名】 村田 繁

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社
四日市研究所内

【氏名】 稲山 俊宏

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社
四日市研究所内

【氏名】 新見 竜生

【特許出願人】

【識別番号】 000162607

【氏名又は名称】 協和油化株式会社

【代表者】 菊池 斐雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008419

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

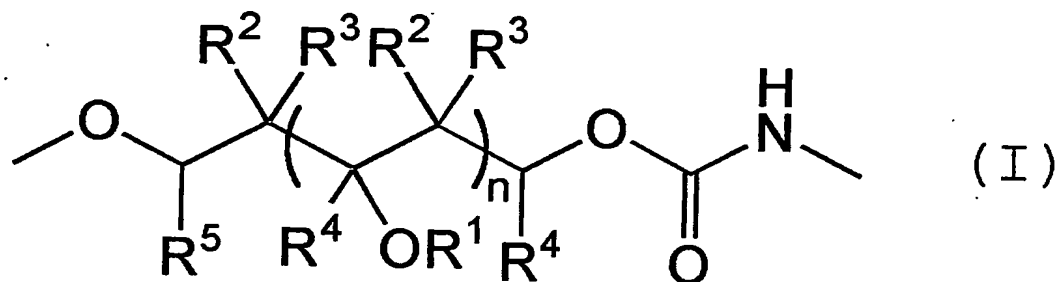
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアルケニルエーテル系樹脂

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子内に一般式 (I)

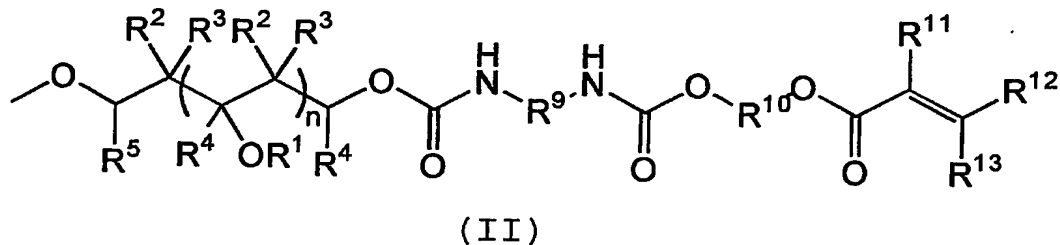
【化 1】



(式中、 n は、 $2 \sim 1000$ の整数を表し、 R^1 は、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される構造単位を含むポリウレタン。

【請求項2】 分子内に一般式（II）

【化2】



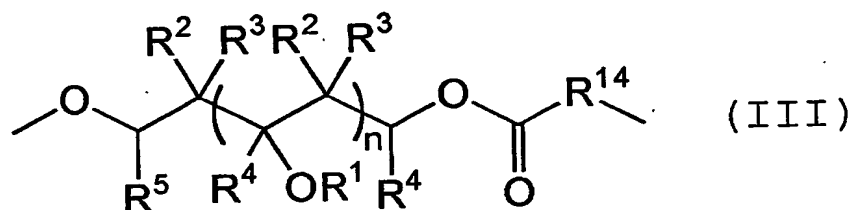
(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義であり、 R^9 および R^{10} は、同一または異なって、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレン、置換もしくは非置換のアリーレンまたは置換もしくは非置換のアラルキレンを表し、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロア

ルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す) で表される構造単位を含むウレタンアクリレート。

【請求項3】 R^{12} および R^{13} が共に水素である請求項2記載のウレタンアクリレート。

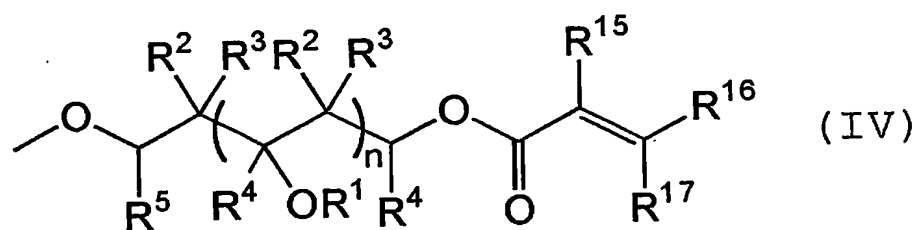
【請求項4】 分子内に請求項2記載の一般式(II)で表される構造単位を含むウレタンアクリレートと光または熱ラジカル重合開始剤とを含有する組成物。

【請求項5】 分子内に一般式(III)



(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義であり、 R^{14} は、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレン、置換もしくは非置換のアリーレンまたは置換もしくは非置換のアラルキレンを表す) で表される構造単位を含むポリエステル。

【請求項6】 分子内に一般式(IV)



(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義であり、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す) で表される構造単位を含むエステルアクリレート。

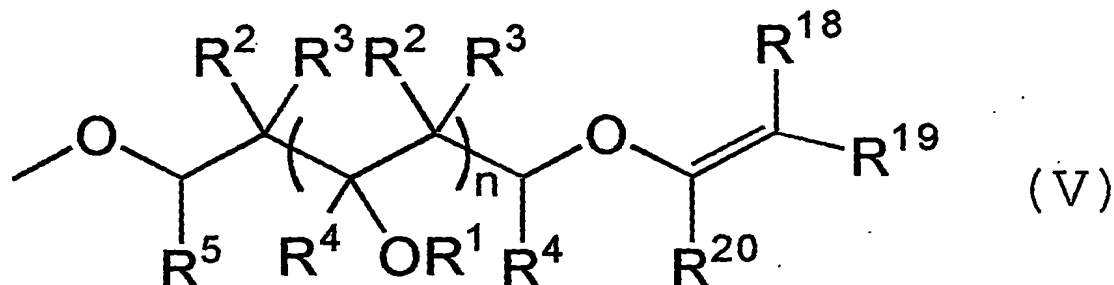
【請求項7】 R^{16} および R^{17} が共に水素である請求項6記載のエステルアクリ

レート。

【請求項 8】 分子内に請求項 6 記載の一般式 (IV) で表される構造単位を含むエステルアクリレートと光または熱ラジカル重合開始剤とを含有する組成物。

【請求項 9】 分子内に一般式 (V)

【化 5】



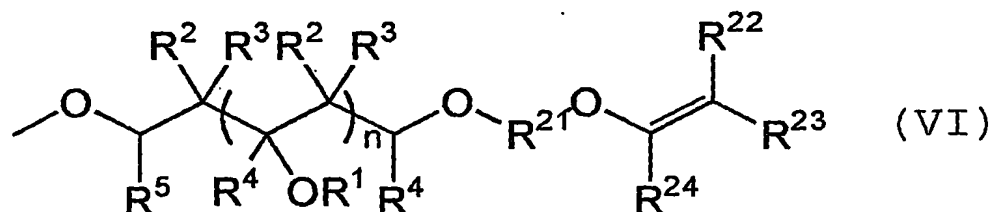
(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義であり、 R^{18} 、 R^{19} および R^{20} は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す) で表される構造単位を含むアルケニルエーテル。

【請求項 10】 R^{18} および R^{19} が共に水素である請求項 9 記載のアルケニルエーテル。

【請求項 11】 分子内に請求項 9 記載の一般式 (V) で表される構造単位を含むアルケニルエーテルと加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤とを含有する組成物。

【請求項 12】 分子内に一般式 (VI)

【化 6】



(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義であり、 R^{21} は、置換

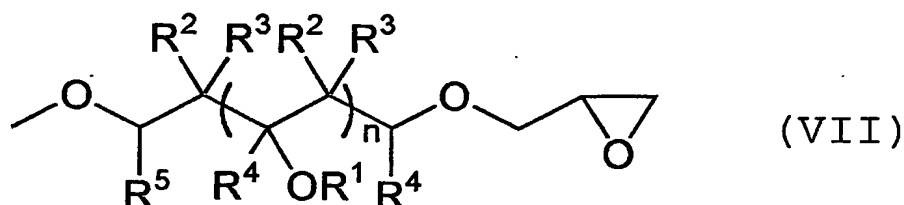
もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレン、置換もしくは非置換のアリーレンまたは置換もしくは非置換のアラルキレンを表し、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す) で表される構造単位を含むアルケニルエーテル。

【請求項13】 R^{22} および R^{23} が共に水素である請求項12記載のアルケニルエーテル。

【請求項14】 分子内に請求項12記載の一般式(VI)で表される構造単位を含むアルケニルエーテルと加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤とを含有する組成物。

【請求項15】 分子内に一般式(VII)

【化7】

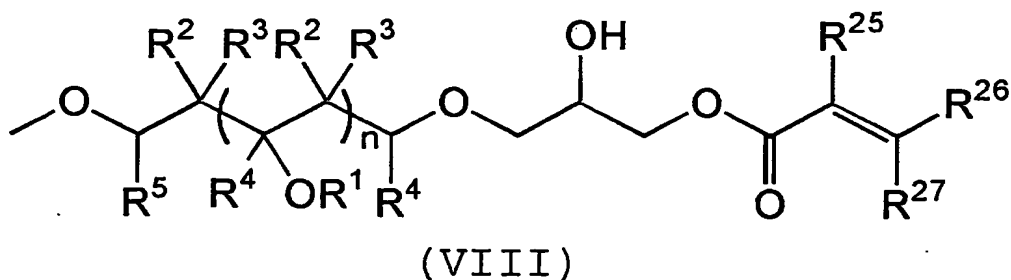


(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義である) で表される構造単位を含むエポキシ樹脂。

【請求項16】 分子内に請求項15記載の一般式(VII)で表される構造単位を含むエポキシ樹脂と加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤、ポリアミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、ポリカルボン酸系硬化剤およびフェノール樹脂系硬化剤から選ばれる一つ以上の硬化剤とを含有する組成物。

【請求項17】 分子内に一般式(VIII)

【化8】



(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義であり、 R^{25} 、 R^{26} および R^{27} は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す) で表される構造単位を含むエーテルアクリレート。

【請求項18】 R^{26} および R^{27} が共に水素である請求項17記載のエーテルアクリレート。

【請求項19】 分子内に請求項17記載の一般式(VIII)で表される構造単位を含むエーテルアクリレートと光または熱ラジカル開始剤とを含有する組成物。

【請求項20】 R^1 が低級アルキルであり、 R^2 、 R^3 および R^4 がいずれも水素原子である請求項1記載のポリウレタン。

【請求項21】 R^1 が低級アルキルであり、 R^2 、 R^3 および R^4 がいずれも水素原子である請求項2または3記載のウレタンアクリレート。

【請求項22】 R^1 が低級アルキルであり、 R^2 、 R^3 および R^4 がいずれも水素原子である請求項5記載のポリエステル。

【請求項23】 R^1 が低級アルキルであり、 R^2 、 R^3 および R^4 がいずれも水素原子である請求項6または7記載のエステルアクリレート。

【請求項24】 R^1 が低級アルキルであり、 R^2 、 R^3 および R^4 がいずれも水素原子である請求項9または10記載のアルケニルエーテル。

【請求項25】 R^1 が低級アルキルであり、 R^2 、 R^3 および R^4 がいずれも水素原子である請求項12または13記載のアルケニルエーテル。

【請求項 26】 R^1 が低級アルキルであり、 R^2 、 R^3 および R^4 がいずれも水素原子である請求項 15 記載のエポキシ樹脂。

【請求項 27】 R^1 が低級アルキルであり、 R^2 、 R^3 および R^4 がいずれも水素原子である請求項 17 または 18 記載のエーテルアクリレート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塗料、コーティング剤、インク、粘接着剤、フォトレジスト材料、ソルダーレジスト材料、造形材料、シーリング剤、成型材等に特に有用な柔軟性、低極性樹脂との相溶性、組成の均一性、機械的強度、溶解性、粘着性、接着性、付着性、電子回路基板の必要特性である耐プレッシャークッカーテスト、耐候性および耐水性、透明性等に優れたポリアルケニルエーテル系のポリウレタン、ウレタンアクリレート、ポリエステル、エステルアクリレート、アルケニルエーテル、エポキシ樹脂およびエーテルアクリレート（ポリアルケニルエーテル系樹脂）に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂およびそれらの光・電子線硬化型樹脂、アルケニルエーテル型光・電子線硬化型樹脂は、塗料、コーティング剤、インク、粘接着剤、フォトレジスト材料、シーリング剤、バインダー、成型材等に幅広く使用されている。これらの樹脂の骨格部分は、ポリエーテル、ポリエステル、ポリジエン系等であるが、柔軟性、低極性樹脂との相溶性、組成の均一性、機械的強度、溶解性、粘着性、接着性、付着性、電子回路基板の必要特性である耐プレッシャークッカーテスト、耐候性および耐水性、透明性等等の市場での要求に対して、いずれかの性能が不十分であり、改良が望まれている。

【0003】

これに対して、Macromol.Chem.Phys.198,3051-3064(1997)には、ポリ 2-クロロエチルビニルエーテル骨格を有するポリウレタンが開示されているが、塩素を有する化合物は、焼却時のダイオキシンの生成など環境汚染への影響が危惧され

、望ましくない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、柔軟性、低極性樹脂との相溶性、組成の均一性、機械的強度、溶解性、粘着性、接着性、付着性、電子回路基板の必要特性である耐プレッシャークッカーテスト、耐候性および耐水性、透明性等に優れたポリアルケニルエーテル系のポリウレタン、ウレタンアクリレート、ポリエステル、エステルアクリレート、アルケニルエーテル、エポキシ樹脂およびエーテルアクリレートを提供する。

【0005】

また、本発明は、上記の化合物と光または熱ラジカル重合開始剤、加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤、ポリアミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、ポリカルボン酸系硬化剤またはフェノール樹脂系硬化剤等を含む組成物を提供する。

【0006】

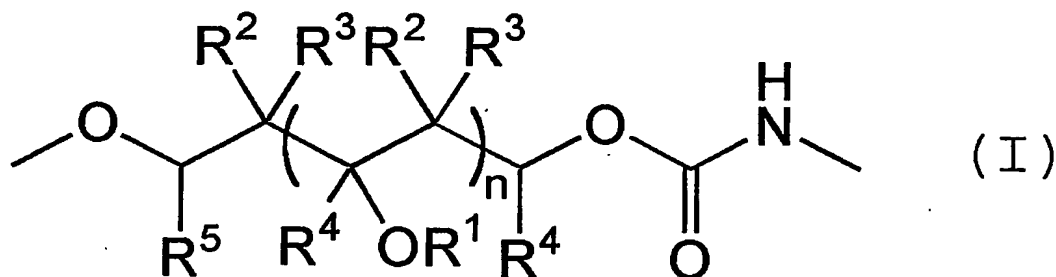
【課題を解決するための手段】

本発明は、次の(1)～(27)を提供する。

(1) 分子内に一般式(I)

【0007】

【化9】



【0008】

(式中、nは、2～1000の整数を表し、R¹は、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリール

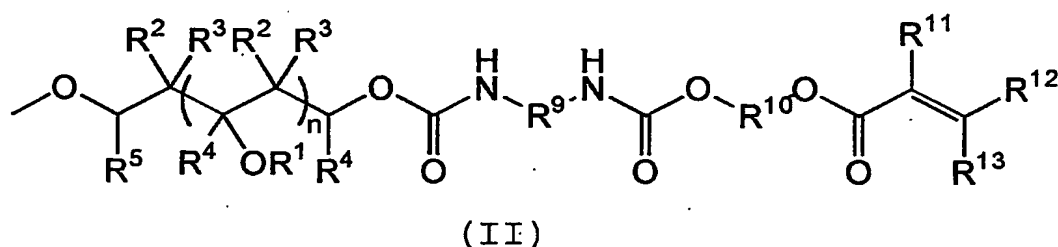
または置換もしくは非置換のアラルキルを表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す) で表される構造単位を含むポリウレタン。

【0009】

(2) 分子内に一般式 (II)

【0010】

【化10】



【0011】

(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義であり、 R^9 および R^{10} は、同一または異なって、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレン、置換もしくは非置換のアリーレンまたは置換もしくは非置換のアラルキレンを表し、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す) で表される構造単位を含むウレタンアクリレート。

【0012】

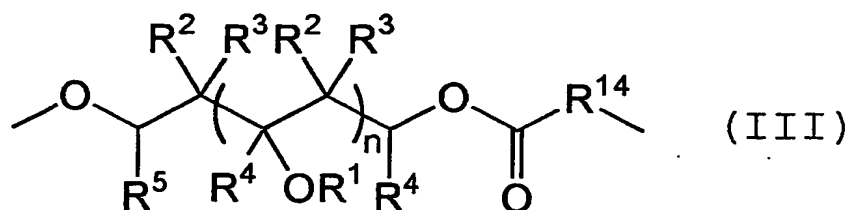
(3) R^{12} および R^{13} が共に水素である前記(2)記載のウレタンアクリレート

(4) 分子内に前記(2)記載の一般式(II)で表される構造単位を含むウレタンアクリレートと光または熱ラジカル重合開始剤とを含有する組成物。

(5) 分子内に一般式 (III)

【0013】

【化11】



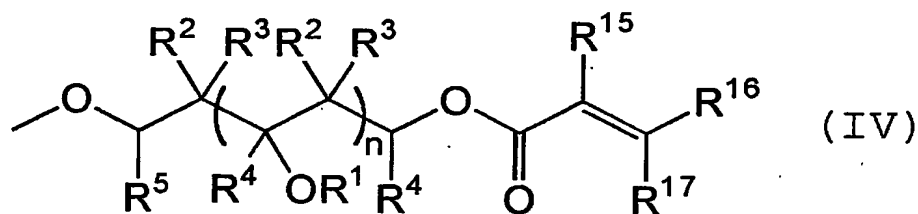
【0014】

(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義であり、 R^{14} は、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレン、置換もしくは非置換のアリーレンまたは置換もしくは非置換のアラルキレンを表す)で表される構造単位を含むポリエステル。

(6) 分子内に一般式 (IV)

【0015】

【化12】



【0016】

(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義であり、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される構造単位を含むエステルアクリレート。

【0017】

(7) R^{16} および R^{17} が共に水素である前記(6)記載のエステルアクリレート。

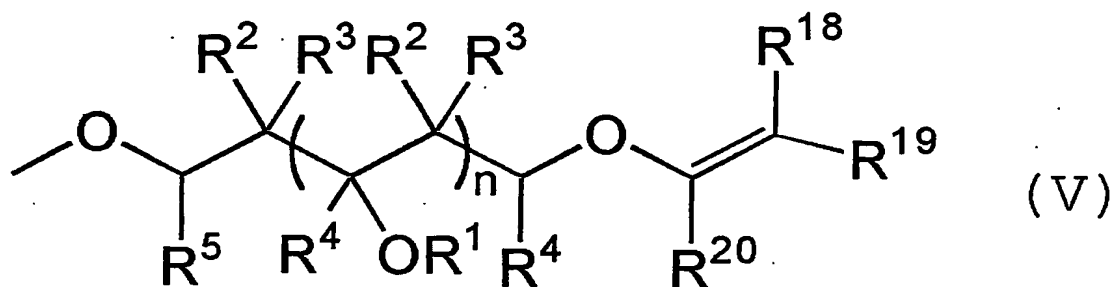
(8) 分子内に前記(6)記載の一般式(IV)で表される構造単位を含むエ

ステルアクリレートと光または熱ラジカル重合開始剤とを含有する組成物。

(9) 分子内に一般式 (V)

【0018】

【化13】



【0019】

(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義であり、 R^{18} 、 R^{19} および R^{20} は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す) で表される構造単位を含むアルケニルエーテル。

【0020】

(10) R^{18} および R^{19} が共に水素である前記(9)記載のアルケニルエーテル

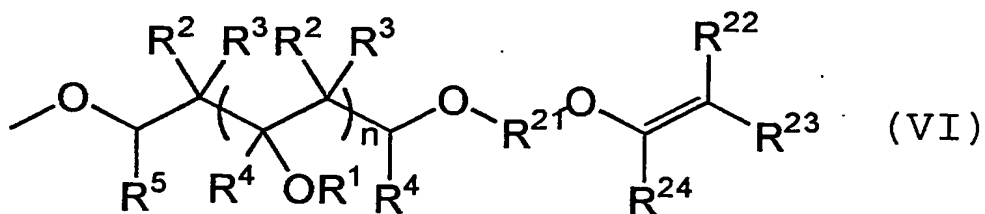
(11) 分子内に前記(9)記載の一般式(V)で表される構造単位を含むアルケニルエーテルと加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤とを含有する組成物。

【0021】

(12) 分子内に一般式 (VI)

【0022】

【化 14】



【0023】

(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義であり、 R^{21} は、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレン、置換もしくは非置換のアリーレンまたは置換もしくは非置換のアラルキレンを表し、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される構造単位を含むアルケニルエーテル。

【0024】

(13) R^{22} および R^{23} が共に水素である前記(12)記載のアルケニルエーテル。

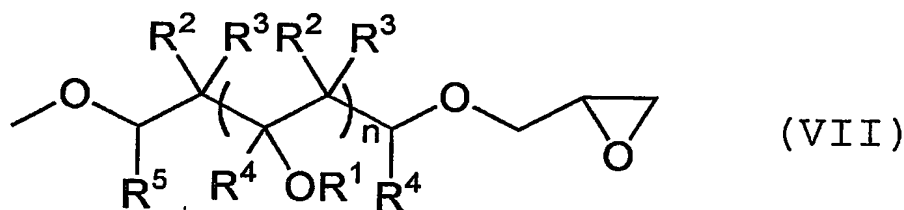
(14) 分子内に前記(12)記載の一般式(VI)で表される構造単位を含むアルケニルエーテルと加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤とを含有する組成物。

【0025】

(15) 分子内に一般式(VII)

【0026】

【化 15】



【0027】

(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義である)で表される構造単位を含むエポキシ樹脂。

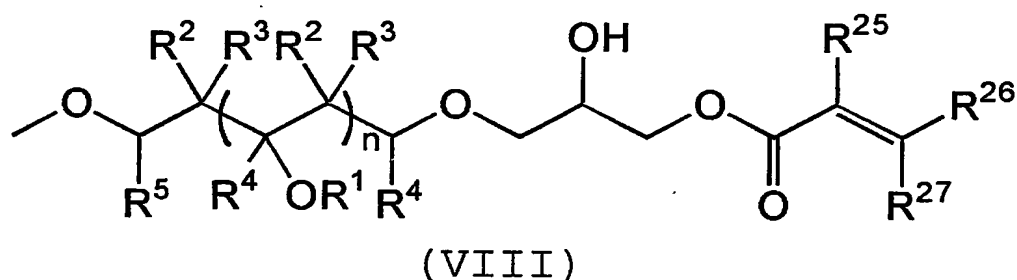
(16) 分子内に前記(15)記載の一般式(VII)で表される構造単位を含むエポキシ樹脂と加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤、ポリアミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、ポリカルボン酸系硬化剤およびフェノール樹脂系硬化剤から選ばれる一つ以上の硬化剤とを含有する組成物。

【0028】

(17) 分子内に一般式(VIII)

【0029】

【化16】



【0030】

(式中、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ前記と同義であり、 R^{25} 、 R^{26} および R^{27} は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される構造単位を含むエーテルアクリレート。

【0031】

(18) R^{26} および R^{27} が共に水素である前記(17)記載のエーテルアクリレート。

(19) 分子内に前記(17)記載の一般式(VIII)で表される構造単位を含むエーテルアクリレートと光または熱ラジカル開始剤とを含有する組成物。

(20) R^1 が低級アルキルであり、 R^2 、 R^3 および R^4 がいずれも水素原子である前記(1)記載のポリウレタン。

【0032】

(21) R^1 が低級アルキルであり、 R^2 、 R^3 および R^4 がいずれも水素原子である前記(2)または(3)記載のウレタンアクリレート。

(22) R^1 が低級アルキルであり、 R^2 、 R^3 および R^4 がいずれも水素原子である前記(5)記載のポリエステル。

(23) R^1 が低級アルキルであり、 R^2 、 R^3 および R^4 がいずれも水素原子である前記(6)または(7)記載のエステルアクリレート。

【0033】

(24) R^1 が低級アルキルであり、 R^2 、 R^3 および R^4 がいずれも水素原子である前記(9)または(10)記載のアルケニルエーテル。

(25) R^1 が低級アルキルであり、 R^2 、 R^3 および R^4 がいずれも水素原子である前記(12)または(13)記載のアルケニルエーテル。

(26) R^1 が低級アルキルであり、 R^2 、 R^3 および R^4 がいずれも水素原子である前記(15)記載のエポキシ樹脂。

【0034】

(27) R^1 が低級アルキルであり、 R^2 、 R^3 および R^4 がいずれも水素原子である前記(17)または(18)記載のエーテルアクリレート。

【0035】

【発明の実施の形態】

一般式(I)～(VIII)中の各基の定義において、低級アルキルとしては、例えば、炭素数1～8の直鎖または分岐状のものがあげられ、その具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル等があげられる。

【0036】

シクロアルキルとしては、例えば、炭素数3～10のものがあげられ、その具体例としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル等があげられる。

アリールおよびアラルキルのアリール部分としては、例えば、炭素数6～14のアリールがあげられ、その具体例としては、フェニル、ナフチル、アントリル等があげられ、アラルキルのアルキレン部分としては、例えば、前記の低級アルキルから水素原子を1つまたは2つ除いた基等があげられる。アラルキルの具体例としては、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、ナフチルメチル、ナフチルエチル、ジフェニルメチル等があげられる。

【0037】

低級アルキレン、シクロアルキレン、アリーレンおよびアラルキレンは、それぞれ前記低級アルキル、シクロアルキル、アリールおよびアラルキルから水素原子を1つ除いた基を表す。

置換低級アルキル、置換シクロアルキル、置換低級アルキレンおよび置換シクロアルキレンにおける置換基としては、例えば、低級アルコキシ等があげられる。その置換数は、特に限定されないが、1～3であるのが好ましい。

【0038】

置換基の定義において、低級アルコキシのアルキル部分としては、前記低級アルキルで例示したものと同様のものがあげられる。

置換アリール、置換アラルキル、置換アリーレンおよび置換アラルキレンにおける置換基としては、例えば、低級アルキル、低級アルコキシ等があげられ、低級アルキルおよび低級アルコキシは、それぞれ前記と同義である。その置換数は、特に限定されないが、1～3であるのが好ましい。

【0039】

本発明の化合物は、末端が水酸基であるポリアルケニルエーテルから合成することができる。これは、下記のアルケニルエーテルモノマーを、多官能性開始剤の存在下に公知の方法〔例えば、澤本光男、高分子学会編：新高分子実験学2、高分子の合成・反応（1）pp242-276、共立出版（1995）〕を用いて単独あるいは共重合することによって得ることができる。

【0040】

アルケニルエーテルモノマーの具体例としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエ

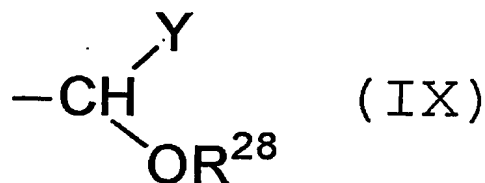
ーテル、イソブチルビニルエーテル、2-ビニロキシエチルベンゾエート、2-アセトキシエチルビニルエーテル、2-エトキシエチルビニルエーテル、ジエチル〔2-(ビニロキシ)エチル〕マロネート、3-トリス(エトキシカルボニル)プロピルビニルエーテル、2-ビニロキシエチルシンナメート、シクロヘキシルビニルエーテル、n-ヘキサデシルビニルエーテル、4-フルオロブチルビニルエーテル、3-ブロモブチルビニルエーテル、4-エトキシブチルビニルエーテル、メチルプロペニルエーテル、エチルプロペニルエーテル、イソプロピルプロペニルエーテル、n-ブチルプロペニルエーテル、イソブチルプロペニルエーテル、シクロヘキシルプロペニルエーテル、n-ヘキサデシルプロペニルエーテルなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0041】

重合時に用いる多官能性の開始剤としては、例えば、一般式 (IX)

【0042】

【化17】



【0043】

(式中、R²⁸は、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表し、Yは、アシロキシ、低級アルコキシ、ヒドロキシまたはハロゲン原子を表す)

で表される官能基を有する化合物があげられる。得られる末端がアセタール基であるポリマーを酸加水分解により、末端アルデヒドのポリマーに変換し、さらに還元することにより末端水酸基のポリマーを得ることができる。

【0044】

一般式 (IX) 中の各基の定義において、置換もしくは非置換の低級アルキル、

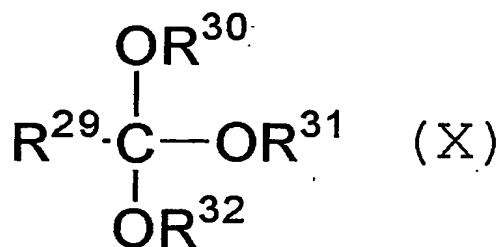
置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールおよび置換もしくは非置換のアラルキルは、それぞれ前記と同義を表す。アシロキシにおけるアシル部分としては、低級アルカノイル、アロイル等があげられ、低級アルカノイルにおける低級アルキル部分は前記低級アルキルと同義であり、アロイルにおけるアリール部分は前記アリールと同義である。低級アルコキシにおける低級アルキル部分は前記低級アルキルと同義である。ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の各原子を意味する。

【0045】

また、両末端アセタールのポリアルケニルエーテルは、アルケニルエーテルを、一般式 (X)

【0046】

【化18】



【0047】

(式中、 R^{29} は、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表し、 R^{30} 、 R^{31} および R^{32} は、同一または異なって、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される化合物およびルイス酸の存在下重合させることにより、より好ましく合成することができる。

【0048】

このポリマーの末端は、前記と同様の方法で水酸基に変換することができる。

一般式 (X) 中の各基の定義において、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールおよび置

換もしくは非置換のアラルキルは、それぞれ前記と同義である。

ここで用いるルイス酸としては、特に限定されないが、金属ハロゲン化物が好ましく、例えば、 BCl_3 、 BF_3 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 TiCl_4 、 SnCl_4 、 SnBr_4 、 AlCl_3 、 SbCl_5 、 SbF_5 、 WCl_6 、 TaCl_5 等があげられるが、中でも、スズ、ホウ素またはアルミニウムのハロゲン化物 (BF_3 、 SnCl_4 、 AlCl_3)等が好ましく、さらには、 BF_3 (三フッ化硼素) またはその錯体類 (ジエチルエーテル錯体、酢酸錯体、水錯体、メタノール錯体等) がより好ましい。前記した金属ハロゲン化物において、ハロゲン原子の代わりに低級アルキル、低級アルコキシ、またはフェノキシ等で置換されたものを使用してもよい。ここで、低級アルキル、低級アルコキシとしては、それぞれ前記と同様のものがあげられる。

【0049】

ルイス酸の使用量は、特には限定されないが、一般式 (I) で表される化合物 1 モルに対して、0.0001～3.0 モルであるのが好ましく、さらには 0.0001～1.0 モルであるのが好ましく、0.001～0.5 モルであるのがより好ましい。

重合反応の際に、必要に応じて、ルイス塩基を添加してもよい。その具体例としては、酢酸エチル、クロロ酢酸エチル、ジエチルカーボネート、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、テトラヒドロチオフェン、2,6-ジメチルピリジン等があげられる。ルイス塩基の使用量は、特には限定されないが、アルケニルエーテル 1 モルに対して 0.001～100 モルであるのが好ましい。

【0050】

重合反応は、溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒は、反応に不活性なものであれば、特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、塩化メチル、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、ニトロメタン、ニトロエタン等のニトロ化合物、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン等の飽和炭化水素等、またはこれらの混合溶媒等があげられるが、中でも、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素が好ましく使用される。溶媒の使用量は、特には限定されないが、アルケニルエーテルに対して、0.5～100 倍量であるのが好ましい。

【0051】

重合反応の温度は、特には限定されないが、 $-80\sim 100^{\circ}\text{C}$ であるのが好ましく、 $5\sim 100^{\circ}\text{C}$ であるのがより好ましい。

重合反応の時間は、特に限定されないが、 $0.5\sim 24$ 時間であるのが好ましい。

こうして得られるポリアルケニルエーテルの数平均分子量は、 $200\sim 100000$ 、好ましくは $500\sim 5000$ である。

【0052】

数平均分子量が 200 以上であると柔軟性、ゴム弾性、機械的強度などの点で好ましく、 100000 以下であると反応性等の点で好ましい。

本発明のポリウレタンは、末端が水酸基であるポリアルケニルエーテル、ポリイソシアネートおよび鎖伸長剤を用いて合成することができる。ポリウレタンは、熱可塑性、架橋型のいずれでもよく、重合組成物の $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ は、 $0.1\sim 10$ 、好ましくは、 $0.5\sim 3$ 、さらに好ましくは $0.8\sim 2$ であり、熱可塑性ポリウレタン、架橋型ポリウレタンのいずれでもよい。

【0053】

ここで用いるポリイソシアネートとしては、イソシアネート基を2個以上有する化合物があげられ、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、2,4-ナフタレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアネートジシクロヘキサン、4,4'-ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン等の脂環式ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート等があげられ、これらは単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

【0054】

鎖伸長剤としては、低分子量のポリオール類、ジアミン類、アルカノールアミン類、ヒドラジン等が用いられる。

ポリオール類としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ヒドロキノン、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等があげられる。

【0055】

ジアミン類としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロレンジアミン、1, 4-シクロヘキサレンジアミン等があげられる。

アルカノールアミン類としてはジエタノールアミン、トリエタノールアミン等があげられる。

【0056】

ポリウレタンは、溶液重合法、溶融重合法（ワンショット法、プレポリマー法）などを用いて合成することができる。溶液重合法で用いられる溶剤は特に限定されないが、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等を使用することができる。

【0057】

合成時に、また、ウレタン化反応の際に、必要に応じて、オクチル酸錫、テトラブトキシチタン等の有機金属触媒、トリエチレンジアミン等の第三級アミン類等のウレタン化触媒を使用してもよく、その使用量は通常、反応液に対して、0.05～5重量%である。

次に本発明のウレタンアクリレートに関して説明する。

【0058】

本発明のウレタンアクリレートは、前記の末端が水酸基であるポリアルケニルエーテル、ポリイソシアネート、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート、必要によりその他ポリオール、ポリアミン等を用いて合成することができる。

ポリイソシアネートとしては、前記のポリウレタンに用いるものと同様のものを使うことができる。

【0059】

ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートの例としては、特に制限はなく、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどをあげることができる。なお、本明細書において、(メタ)アクリレートとは、アクリレートまたはメタアクリレートを意味し、他のアクリル酸またはメタアクリル酸誘導体についても同様である。

【0060】

その他のポリオール、ポリアミン等としては、前記のポリウレタンに用いる鎖伸長剤と同様のものがあげられる。

本発明のウレタンアクリレートは、溶液法、溶融法(ワンショット法、プレポリマー法)などを用いて合成することができる。

反応温度は、50～100℃、好ましくは55～85℃である。

【0061】

反応時に、アクリルの重合を防止する目的でラジカル重合の禁止剤を添加することが望ましい。この例としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジンなどがあげられる。

溶液法で用いられる溶剤は特に限定されないが、光重合性モノマー、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等を使用することができる。

【0062】

光重合性モノマーの例としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート

、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレートなどの単官能アクリレート化合物や、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの多官能アクリレートなどをあげることができる。

【0063】

合成時に、また、ウレタン化反応の際に、必要に応じて、オクチル酸錫、テトラブトキシチタン等の有機金属触媒、トリエチレンジアミン等の第三級アミン類等のウレタン化触媒を使用してもよく、その使用量は通常、反応液に対して、0.05～5重量%である。

本発明のウレタンアクリレートは、熱重合により、または、加熱もしくは光照射によりラジカルを発生する重合開始剤、必要により重合促進剤を混合することにより、硬化性組成物とすることができ、該組成物は、コーティング材等に好適である。

【0064】

加熱によりラジカルを発生する重合開始剤(熱ラジカル重合開始剤)としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロペン)2塩酸塩、2-tert-ブチルアゾ-2-シアノプロパン、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)2水和物、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ化合物、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、tert-ブチルパーオキシラウレート、ter

t-ブチルパーオキシイソフタレート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシオクトエート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル類、過酸化ベンゾイル等のジアシルパーオキシド類、キュメンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキシド類、メチルエチルケトンパーオキサイド、カリウムパーサルフェイト、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジアルキルパーオキシド類またはパーオキシジカーボネート類、過酸化水素等があげられる。

【0065】

光照射によりラジカルを発生する重合開始剤(光ラジカル重合開始剤)としては、特に制限はなく、光照射によって分解してラジカルを発生する従来より公知の光重合開始剤を使用することができ、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾイン類、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、N,N-ジメチルアミノアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンなどのアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノンなどのアントラキノン類、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類などをあげることができる。これらの光重合開始剤は、単独でまたは2種以上組み合わせる用いることができる。また、さらに安息香酸類、三級アミンなどの光重合促進剤を併用することができる。

【0066】

光重合開始剤の含有量は、ウレタンアクリレート100重量部に対して0.2

～20重量部、より好ましくは1～10重量部である。光重合開始剤の含有量が0.2重量部以上であると硬化性に優れ、20重量部以下であると硬化物の物理的、化学的性質に優れる。

本発明のポリエステルは、主に成型材料に使われるポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリ（1,4-ブチレン）テレフタレート（PBT）等「熱可塑性ポリエステル」に類するもの、いわゆる「ポリエステルエラストマー」、コーティング用組成物用に好適な比較的低分子量の「コーティング用ポリエステル」を含む。

【0067】

成型材料に使用される「熱可塑性ポリエステル」は、グリコールとジカルボン酸またはその誘導体との飽和縮合ポリマーを意味する。これは8～14個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノールおよび化学式： $\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ （式中、 m は2～10の整数を表す）で表される脂肪族グリコールからなる群の中から選択される少なくとも1つのグリコールとの縮合物である。本発明のポリエステルは、一般式（III）で表される構造を含有する。このポリエステルの合成原料においては、一般のポリエステルの原料ジオールの他に末端が水酸基であるポリアルケニルエーテルをジオール成分中の2モル%以上含む。

【0068】

一般式（III）で表される構造を含有することにより、本発明のポリエステルは、透明性、耐衝撃性等に優れる。

本発明に用いられる好ましいのポリエステルの基本骨格は、PET、PBT、1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート／イソフタレートおよび芳香族ジカルボン酸、例えばイソフタル酸、ジ安息香酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4-ジフェニレンジカルボン酸、ビス（*p*-カルボキシフェニル）メタン酸、エチレンビス（*p*-安息香酸）、1,4-テトラメチレンビス（*p*-オキシ安息香酸）、エチレンビス（パラ-オキシ安息香酸）、1,3-トリメチレンビス（*p*-オキシ安息香酸）と、グリコール、例えばエチレングリコール、1,3-トリメチレングリコール、1,4-テトラメチレングリコール、1,6-ヘキサメチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,8-オクタメチレングリコール、1,10-デカメチレングリコールとから

導かれるその他のエステルなどである。

【0069】

ポリエステルエラストマーは、ポリテトラメチレンエーテルグリコールまたはポリエステルなどガラス転移温度 (T_g) が常温以下である柔軟な成分を含む共重合ポリエステルである。一般に炭素数 2～12 の脂肪族ジオールと分子量 500～6000 の T_g が常温以下である柔軟な成分、および芳香族ジカルボン酸、以上の 3 成分の残基を構成成分として含む。

【0070】

熱可塑性エラストマーとして、耐熱性、耐油性などの性質に優れ、射出成形による易成形性から、最近、自動車用途に幅広く用いられている。

このような共重合ポリエステルの製造法としては、ジカルボン酸、グリコール及びポリアルキレングリコールをエステル化反応した後、重縮合する直接重合法と、ジカルボン酸ジエステル、グリコール及びポリアルキレングリコールからエステル交換反応によりオリゴマーを生成した後、重縮合反応に供するエステル交換重合法がある。

【0071】

本発明のポリエステルの一種であるポリエステルエラストマーは、一般式 (II I) の構造を含むものである。このポリエステルエラストマーは、末端が水酸基であるポリアルケニルエーテルを柔軟な成分として全柔軟成分中の 20 モル% 以上含ませて合成することにより得られる。

本発明で用いる炭素数 2～12 の脂肪族及び／又は脂環族ジオールとしては、ポリエステルエラストマーの原料として公知のものをあげることができ、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノールなど、好ましくは、1, 4-ブタンジオール、エチレングリコール、特に好ましくは 1, 4-ブタンジオールを主成分とするものがあげられる。これらの脂肪族ジオールは、単独でまたは 2 種以上混合して用いることができる。

【0072】

芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフチル酸などがあげられ、好ましくは、テレフタル酸、2, 6-ナフチル酸、特に好ましくは、テレフタル酸を主体とするものがあげられる。これらの芳香族ジカルボン酸は、単独でまたは2種以上混合して用いることができる。また、上記の他にアジピン酸などの脂肪族、もしくは脂環式のジカルボン酸などを1種、または、その2種以上を共重合してもよい。

【0073】

また、トリメリット酸などの3官能以上の多価カルボン酸、または、3官能以上の多価アルコールを共重合することもできる。

Tgが常温以下の柔軟な成分としては、本発明に用いる末端水酸基のポリアルケニルエーテルの他に、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリプロピレングリコール、脂肪族ポリエステル、ポリカーボネートポリオールなどを合計80モル%に満たない範囲で用いることができる。

【0074】

本発明のコーティング用ポリエステルは、多塩基酸と、一般式(III)で表される構造単位を与えることができる成分である末端水酸基のポリアルケニルエーテルを含むポリオールとを、公知の方法により、エステル化反応させることにより製造することができる。また、必要に応じて、エステル化反応の原料に他の多価アルコール、動植物油脂肪酸、動植物油等を添加してもよい。

【0075】

本発明に使用される多塩基酸としては、1分子当たり2個以上のカルボキシル基を有する化合物または、その前駆体(例えば酸無水物)があげられ、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘット酸、無水ピロメリット酸等があげられるが、好ましくは無水フタル酸、イソフタル酸、無水トリメリット酸が用いられる。これらは、単独でまたは2種類以上混合して用いられる。

併用することができる他の多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、

ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の二価アルコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の三価アルコール、ペンタエリスリトール等の四価アルコールがあげられる。

【0076】

動植物油脂肪酸としては、例えば、大豆油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、トール油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、桐油脂肪酸等があげられる。

動植物油としては、例えば、大豆油、サフラワー油、アマニ油、脱水ヒマシ油、桐油等があげられる。

【0077】

エステル化の原料成分の割合としては、多塩基酸は、原料の全量に対して10～80重量%、好ましくは25～60重量%の範囲で使用される。また、多価アルコール成分は、原料の全量に対して10～80重量%、好ましくは、25～60重量%の範囲で使用される。また、末端水酸基のポリアルケニルエーテルは、多価アルコール成分中の5～100重量%、好ましくは20～95重量%の範囲で使用される。また、動植物油脂肪酸または動植物油を使用する場合は、その使用量は、原料の全量に対して60重量%以下、好ましくは40重量%以下の範囲である。

【0078】

また、エステル化の原料は、原料成分全体の水酸基のモル数とカルボキシル基のモル数との比が好ましくは0.8:1.0～1.5:1.0、より好ましくは0.9:1.0～1.3:1.0の範囲となるように用いられる。

本コーティング用ポリエステルは、塗料、コーティング剤、接着剤の他、不飽和結合を含むポリエステルの場合は、スチレン、アクリルモノマーなどの不飽和モノマーを混合した後不飽和ポリエステルとして使用することもできる。

【0079】

本コーティング用ポリエステルは、必要であれば、溶剤を添加し、ワニスとした後、アミノ樹脂を添加し、均一に混合することにより塗料とされる。

アミノ樹脂としては、例えば、尿素、メラミン、グアナミン等とホルムアルデヒドを反応させて得られる尿素樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂等、さらに、これらを炭素数1～6のアルコールによりアルキルエーテル化した化合物等があげられる。具体的には、メトキシ化メチロール尿素、メトキシ化メチロールN，N－エチレン尿素、メトキシ化メチロールジシアンジアミド、メトキシ化メチロールベンゾグアナミンなどがあげられるが、好ましくは、メトキシ化メチロールメラミンまたはブトキシ化メチロールメラミンがあげられ、通常は、スミマルM-50W〔住友化学（株）製〕等の市販品が使用される。

【0080】

該アミノ樹脂の使用量は、特には限定されないが、好ましい使用量は、ポリエステル樹脂100重量部に対して5～60重量部の割合である。5重量部以上であると、ポリエステル樹脂に含まれるカルボキシル基、水酸基などの反応性基に対するアミノ樹脂の割合が十分で、硬化物の耐水性、耐アルカリ性に優れる。一方、60重量部以下であると、ポリエステル樹脂中のカルボキシル基、水酸基等の反応性基に対してアミノ樹脂が過剰とはならず、硬化物がもろくなりにくい。

【0081】

また、本発明のコーティング用ポリエステルを含む組成物には、必要に応じて、酸化チタン、カーボンブラック、亜鉛末等の顔料を添加してもよい。顔料を使用する場合は、通常、本発明の樹脂組成物に顔料を添加し、ペイントシェーカー等で0.1～5時間、分散させる。また、本発明の樹脂組成物を、必要に応じて、特開平8-120060号公報、US5646238A等にあげられるような希釈溶媒を用いて希釈してもよい。

【0082】

また、本発明のコーティング用ポリエステルを含む組成物には、その目的、用途により必要に応じて、分散剤、湿潤剤、沈降防止剤、色別れ防止剤、皮張り防止剤、帯電防止剤、カビ止め剤、防火剤等をあわせて使用することができる。

本発明のコーティング用ポリエステルを含む組成物を塗料として使用する場合、塗装方法としては、常用のハケ塗り、スプレー塗装等があげられ、硬化方法としては、常温乾燥から加熱乾燥まで幅広い条件を選択可能である。また、被塗物

としては、金属、木材、プラスチック、無機質素材、コンクリート、アスファルト等があげられる。

【0083】

本発明のエステルアクリレートは、末端水酸基のポリアルケニルエーテルもしくは本発明の熱可塑性ポリエステル、ポリエステルエラストマー、コーティング用ポリエステルなどとアクリロイルクロライドなどとの反応またはアクリル酸との直接縮合によるエステル化により、あるいはアクリル酸のエステルと対応するジアルコールとのエステル交換反応等の方法により合成することができる。

【0084】

本発明のエステルアクリレートは、前記のウレタンアクリレートと同様に、熱重合により、または、加熱もしくは光照射によりラジカルを発生する重合開始剤、必要により重合促進剤を混合することにより、硬化性組成物とすることができる。硬化方法は、ウレタンアクリレートの場合と同様であり、該組成物は、コーティング材、フォトレジスト、ソルダーレジスト等に好適である。

【0085】

本発明のアルケニルエーテルは、末端水酸基のポリアルケニルエーテルもしくは本発明の熱可塑性ポリエステル、ポリエステルエラストマー、コーティング用ポリエステルなどとアルケニルエーテルとのエーテル交換により、または前者のアセチレンへの付加により公知の方法で合成することができる。エーテル交換の方法としては、例えばテトラヘドロン (Tetrahedron) , 28, pp233-238 (1972) などに記載の方法を用いることができる。

【0086】

本発明のアルケニルエーテルは、加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤（以後、それぞれ熱酸発生剤、光酸発生剤と呼ぶこともある）と混合することにより、硬化性組成物とすることができる。

ここで用いられる熱酸発生剤としては、ブレンステッド酸またはルイス酸をルイス塩基で中和した化合物、ルイス酸とブレンステッド酸またはルイス酸とブレンステッド塩とからなる錯体化合物、スルホン酸エステル類、リン酸エステル類、オニウム化合物などがあげられる。上記の熱酸発生剤を構成するブレンステッ

ド酸は、プロトン酸を解離させ酸性を示す物質であり、硫酸、スルホン酸、リン酸、ホウ酸、カルボン酸およびこれらの誘導体等が好ましい。その具体例としては、例えば硫酸、硫酸モノエステル、リン酸、リン酸モノおよびジエステル、ポリリン酸エステル、ホウ酸モノおよびジエステル、スルホン酸、カルボン酸、ハロゲノカルボン酸等があげられ、好ましくはドデシルベンゼンスルホン酸等の炭素数1～50のアルキルベンゼンスルホン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸等の炭素数1～50のモノあるいはジハロゲノカルボン酸、リン酸モノメチル、リン酸ジメチル等の炭素数1～50のリン酸アルキルモノエステル及びジエステル等があげられる。これらのブレンステッド酸は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0087】

上記の熱酸発生剤を構成するルイス酸は、電子受容性を示す化合物であり、特に金属ハロゲン化物および有機金属化合物が好ましい。その具体例としては、例えば三フッ化ホウ素、三塩化アルミニウム、塩化第一チタン、塩化第二チタン、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、塩化第一スズ、塩化第二スズ、臭化第一スズ、臭化第二スズといった金属ハロゲン化物、トリアルキルホウ素、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルハロゲン化アルミニウム、モノアルキルハロゲン化アルミニウム、テトラアルキルスズ、アルミニウムアセチルアセトネート、鉄アセチルアセトネート、ジルコニウムアセチルアセトネート、ジブチルスズアセチルアセトネート、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズエステルメレエート、ナフテン酸マグネシウム、ナフテン酸カルシウム、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸鉄、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸ジルコニウム、ナフテン酸鉛、オクチル酸カルシウム、オクチル酸マンガン、オクチル酸鉄、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸ジルコニウム、オクチル酸スズ、オクチル酸鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸鉛等の有機金属化合物があげられる。これらの有機金属化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0088】

上記のブレンステッド酸およびルイス酸を中和するのに使用されるルイス塩基は、電子供与性を示す化合物であり、具体的には、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、アニリン、モルホリン、N-メチルモルホリン、ピロリジン、N-メチルピロリジン、ピペリジン、N-メチルピペリジン、シクロヘキシルアミン、n-ブチルアミン、ジメチルオキサゾリン、イミダゾール、N-メチルイミダゾール、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジメチルイソプロパノールアミン、N, N-ジエチルイソプロパノールアミン、N, N-ジプロピルイソプロパノールアミン、N, N-ジブチルイソプロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-プロピルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、N-メチルジイソプロパノールアミン、N-ブチルジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルイソプロパノールアミン、トリー s-ブタノールアミン等のアミン類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミドなどのアミド化合物、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド化合物、ジエチルエーテルやテトラヒドロフランなどのエーテル化合物、ジメチルスルフィドなどのチオエーテル化合物、トリメチルリン酸、トリエチルリン酸、トリブチルリン酸などのリン酸エステル化合物、トリメチルホウ酸などのホウ酸エステル化合物、酢酸エチルや酢酸ブチルなどのカルボン酸エステル化合物、炭酸エチレンなどの炭酸エステル化合物、トリブチルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン化合物などがあげられる。前述のブレンステッド酸またはルイス酸を上記ルイス塩基で中和して得られる熱酸発生剤の使用量は、各々の酸の酸活性に対して、ルイス塩基の塩基活性のモル比が0.1~10の範囲にある量であるのが好ましく、このモル比が0.1以上であると貯蔵時に酸化合物の触媒活性を制御し易く、10以下であると加熱時に触媒活性を発現し易くなる。

【0089】

本発明において、熱酸発生剤は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができ、その配合量は総固形分量100重量部当たり、通常0.01~10重

量部の範囲が好ましく、0.02～5重量部がより好ましい。本発明の熱硬化性組成物の硬化に要する温度および時間は、前記一般式(I)で表されるブロック化官能基から遊離カルボキシル基を再生する温度、反応性官能基の種類、熱酸発生剤の種類などにより異なるが、通常、50～200℃の範囲の温度で、2分～10時間程度加熱することにより、硬化することができる。

【0090】

一方、光酸発生剤としては、オニウム塩化合物、スルホン酸エステル化合物、ジアソスルホン化合物、ジスルホニルメタン化合物、スルホンイミド化合物、ニトロベンジル化合物、ナフトキノンジアジド化合物等、種々の化合物を単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアソニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等をあげることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-10-カンファースルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム-10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム-p-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンス

ルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム-10-カンファースルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム-10-カンファースルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホネート等があげられる。

【0091】

スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンやこれらの α -ジアゾ化合物等をあげることができる。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、4-トリスフェナシルスルホン等をあげることができる。

【0092】

スルホン酸エステル化合物としては、例えばアルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等をあげることができる。スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフルオロスルホネート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、 α -メチロールベンゾイソシアナート、 α -メチロールベンゾインオクタンスルホネート、 α -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、 α -メチロールベンゾインドデシルスルホネート等をあげることができる。

【0093】

スルホンイミド化合物の例としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5

-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ジシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファースルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチル

イミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド等をあげることができる。

【0094】

光酸発生剤の配合量は総固形分量100重量部当たり、0.01～50重量部、好ましくは0.1～30重量部、より好ましくは0.5～25重量部である。この場合、該化合物の配合量が0.01重量部以上であると光酸発生剤の効果をより得ることができるので好ましい。一方、50重量部以下であると最終的に得られたフィルムの物理的、化学的特性の点でより好ましい。

【0095】

上記光酸発生剤を配合して光照射と熱硬化を組み合わせることによって、より低温で硬化が可能となる。

本発明のアルケニルエーテルは、コーティング材、フォトレジスト、ソルダーレジスト等に好適である。

本発明のエポキシ樹脂は、末端水酸基のポリアルケニルエーテルとエピクロルヒドリンなどを用いて、垣内弘編著、「エポキシ樹脂」PP28-31,昭晃堂(1985)などに記載の公知の方法により合成することができる。本発明のエポキシ樹脂は、市販のエポキシ樹脂同様、ポリアミン系硬化剤、ポリカルボン酸系硬化剤、フェノール樹脂系硬化剤、開環重合触媒、四級アンモニウム塩、加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤、酸無水物系硬化剤などを用いて硬化させることができる。

【0096】

また、前記のアルケニルエーテル同様、加熱もしくは光照射により酸を発生する重合開始剤と混合することにより、光硬化性組成物を調製することができ、該組成物は、コーティング材、フォトレジスト、ソルダーレジスト等に好適である。

本発明のエーテルアクリレートは、エポキシ樹脂を溶媒に溶かし、2-エチル-4-イミダゾールまたはトリエチルベンジルアンモニウム等を触媒として、110～120℃にてアクリル酸またはメタクリル酸などと5～8時間反応させることにより得られる。

【0097】

本発明のエーテルアクリレートは、前記のウレタンアクリレート同様、熱重合により、または、加熱もしくは光照射によりラジカルを発生する重合開始剤、必要により重合促進剤を混合することにより、硬化性組成物とすることができ、該組成物は、コーティング材、フォトレジスト、ソルダーレジスト等に好適である。

【0098】

以上の本発明の化合物を硬化性組成物とする場合の混合方法としては、各成分を溶液にして混合する方法、ロールミルや密閉式混合機で混練する方法などがあげられる。

本発明のポリアルケニルエーテル系樹脂は、接着性、付着性、耐候性、および耐水性等に優れているため、塗料、コーティング剤、インク、粘接着剤、フォトレジスト材料、ソルダーレジスト材料、造形材料、シーリング剤、バインダー、成型材等の用途に有用である。

【0099】

また、前記の用途に使用する場合、本発明のポリアルケニルエーテル系樹脂に必要に応じて、酸化防止剤、紫外線安定剤、着色剤、消泡剤、流動調整剤、撥水剤、滑性付与剤、充填剤等を添加してもよい。

以下に参考例、実施例、比較例および試験例を示す。

【0100】

【実施例】

参考例1： 末端水酸基ポリエチルビニルエーテルの合成

1 Lガラス製フラスコに、オルトギ酸エチルエステル28.9 g、トルエン250 gおよび三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体0.13 gを加えた。この溶液

を20℃で攪拌しながら、エチルビニルエーテル361gを添加した。エチルビニルエーテルの添加により重合が開始した。添加終了後、反応液を、水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水で洗浄後、溶媒を留去し、両末端にアセタールを有するポリエチルビニルエーテル370g（収率94.9%）を得た。2Lガラス製フラスコに、得られた両末端にアセタールを有するポリエチルビニルエーテル360g、酢酸430g、水250gを加えて60℃で3時間攪拌した。反応液を飽和重曹水で中和し、酢酸エチルで抽出した後、酢酸エチルを留去し、両末端にアルデヒドを有するポリエチルビニルエーテル320gを得た。1L SUS製オートクレーブに、得られた両末端にアルデヒドを有するポリエチルビニルエーテル130g、エタノール420g、ラネーニッケル19.5gを加え、水素20kg/cm²を導入した。オートクレーブを80℃に加熱し、4時間攪拌した。反応後、ラネーニッケルを濾別した後、溶媒を留去し、両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテルa 114gを得た。

【0101】

得られた両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテルaの分子特性を第1表に示す。両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテルの数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による標準ポリスチレン換算で測定した。

（GPC分析条件）

カラム：TSK gel Super HM-L、TSK gel Super HM-M、TSK gel Super HM-N（東ソー（株）製）を直列に接続した。

移動相：テトラヒドロフラン（流速1ml/分）

カラムオープン：40℃

検出器：RI [RI-8000（東ソー（株）製）]

【0102】

【表 1】

第 1 表

両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテル	水酸基価 (KOHmg/g)	水分 (ppm)	数平均分子量
a	62.6	82	1,915

【0103】

参考例 2 ; 両末端に水酸基を有するポリイソブチルビニルエーテルの製造

1 L ガラス製フラスコに、オルトギ酸エチルエステル 25.3 g、トルエン 250 g および三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体 0.13 g を加えた。この溶液を 20℃ で攪拌しながら、イソブチルビニルエーテル 344 g を添加した。イソブチルビニルエーテルの添加により重合が開始した。添加終了後、反応液を、水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水で洗浄後、溶媒を留去し、両末端にアセタールを有するポリイソブチルビニルエーテル 355 g を得た。2 L ガラス製フラスコに、得られた両末端にアセタールを有するポリイソブチルビニルエーテル 350 g、酢酸 420 g、水 245 g を加えて 60℃ で 3 時間攪拌した。反応液を飽和重曹水で中和し、酢酸エチルで抽出した後、酢酸エチルを留去し、両末端にアルデヒドを有するポリイソブチルビニルエーテル 310 g を得た。1 L SUS 製オートクレーブに、得られた両末端にアルデヒドを有するポリイソブチルビニルエーテル 130 g、エタノール 420 g、ラネーニッケル 19.5 g を加え、水素 20 kg/cm² を導入した。オートクレーブを 80℃ に加熱し、4 時間攪拌した。反応後、ラネーニッケルを濾別した後、溶媒を留去し、両末端に水酸基を有するポリイソブチルビニルエーテル b 111 g を得た。

【0104】

得られた両末端に水酸基を有するポリイソブチルビニルエーテル b の分子特性を第 2 表に示す。数平均分子量は参考例 1 と同様の方法で測定した。

【0105】

【表 2】

第 2 表

両末端に水酸基を有するポリイソブチルビニルエーテル	水酸基価 (KOH mg/ g)	水分 (ppm)	数平均分子量	分子量分布 Mw/Mn
b	58.2	75	2,250	1.23

【0106】

実施例 1 : ポリウレタン樹脂の合成

ポリウレタンの製造 参考例 1 で得られた両末端に水酸基を有するポリエチルビニルエーテル a を用い、第 3 表に示す配合組成で、ワンショット法（予熱温度：120℃、反応時間：6 分、熟成温度：80℃、熟成時間：72 時間）によりポリウレタン 1 を製造した。ポリエチルビニルエーテル a と 1,4-ブタンジオールは 120℃で相溶し、透明であった。

【0107】

【表 3】

第 3 表

ポリウレタン	両末端に水酸基を有するポリビニルエーテル (g)	ジフェニルメタンジイソシアネート (g)	1,4-ブタンジオール (g)
1	a : 72.2	19.3	3.5

【0108】

ポリウレタン 1 の重量平均分子量を第 5 表に示す。重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による標準ポリスチレン換算で測定した。

(GPC 分析条件)

カラム：TSK gel Super HM-M、TSK gel Super HM-M、TSK gel Super HM-H（東ソー（株）製）を直列に接続した。

移動相：テトラヒドロフラン（流速 1 ml/分）

カラムオーブン：40℃

検出器：RI [RI-8000（東ソー（株）製）]

実施例 2、3：ポリウレタン樹脂の合成

配合組成を第 4 表の 2、3 に変更する以外は、実施例 1 と同様にしてポリウレタン 2、3 を合成した。

【0109】

【表 4】

第 4 表

ポリウレタン	両末端に水酸基を有するポリビニルエーテル (g)	ジフェニルメタン ジイソシアネート (g)	1, 4-ブタンジオール (g)
2	a : 86.9	49.7	13.4
3	b : 76.1	20.2	3.6

【0110】

【表 5】

第 5 表

ポリウレタン	重量平均分子量
1	39,700
2	50,200
3	51,300

【0111】

比較例 1（ポリウレタンの製造）

ポリブタジエンポリオール（日本曹達（株）製、品名：G-2000、水酸基価：52.2KOHmg/g、数平均分子量：1900）を用い、第 6 表に示す配合組成で、実施例 1 と同様にしてポリウレタン 4 を製造した。ポリブタジエンポリオールと 1, 4-ブタンジオールは 120℃ で相溶せず、白濁状態となった。

【0112】

【表6】

第6表

ポリウレタン	ポリブタジエンポリオール (g)	ジフェニルメタン ジイソシアネート (g)	1,4-ブタンジオール (g)
4	110.4	52.1	14.1

【0113】

得られたポリウレタン4の重量平均分子量を第7表に示す。重量平均分子量は、実施例1と同様の方法で測定した。なお、ポリウレタン4はテトラヒドロフランに対して不溶物が見られたので、不溶物を濾別した後に測定した。

【0114】

【表7】

第7表

ポリウレタン	重量平均分子量
4	98,000

【0115】

試験例1

以上のようにして得たポリウレタン1～4の機械的強度、透明性を以下のようにして測定した。

機械的強度測定試料の作製 実施例2、比較例1で製造したポリウレタンを用い、厚さ300ミクロンのフィルムを下記条件でプレス成形により作成した。
予熱条件：金型中で160℃（ポリウレタン1）、180℃（ポリウレタン2）、80℃（ポリウレタン3）で5分間予熱した。
熱プレス条件：160℃（ポリウレタン1）、180℃（ポリウレタン2）、80℃（ポリウレタン3）で、150kgf/cm²、120秒間、30kgf/cm²、30秒間加圧し、続いて20℃で、70kgf/cm²、120秒間加圧した。

【0116】

上記のポリウレタンフィルムをJIS K-7311に従って23℃で引っ張り

試験を行った。その測定結果、フィルムの外観、GPC測定時のTHF溶解性を第8表に示す。

【0117】

【表8】

第8表

ポリ ウレ タン	硬度 (JIS A)	100% モ ジュラ ス(MPa)	最大点 強度 (MPa)	破断強 度(MPa)	破断伸 度(%)	透 明 性	THF 溶 解 性
1	65	1.6	2.9	1.4	150 0	○	○
2	84	8.3	9.5	9.3	230	△ ○	○
3	66	1.7	2.7		160 0	△ ○	○
4	52	0.9	1.1	0.7	460	×	×

【0118】

本発明のポリウレタン1、2、3はポリウレタン4と比較して、優れた破断強度、透明性、溶剤溶解性を示した。

実施例4 (ウレタンアクリレートの製造)

1 L ガラス製フラスコに、エチルカルビトールアセテート358.4 g、参考例1で得たaを383 g (0.2モル) ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート104.8 g (0.4モル) 仕込んだ。窒素気流雰囲気下にて攪拌しつつ70℃まで加熱し、70℃を保ったまま2時間反応を続けた。いったん反応混合物を室温まで冷却し、2-ヒドロキシエチルアクリレート46.4 g (0.4モル) を加え、80℃に加熱して2時間反応した。この反応生成物のIRスペクトルを測定した結果、イソシアネート基の吸収は検知されなかった。また、この反応生成物の固形分は59重量%であった。

【0119】

【発明の効果】

本発明により、柔軟性、低極性樹脂との相溶性、組成の均一性、機械的強度、溶解性、粘着性、接着性、付着性、電子回路基板の必要特性である耐プレッシャークッカーテスト、耐候性および耐水性、透明性等等に優れたポリアルケニルエ

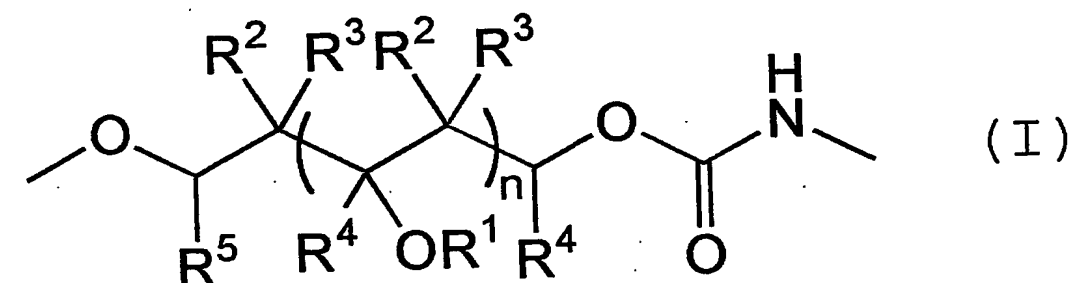
ーテル系のポリウレタン、ウレタンアクリレート、ポリエステル、エステルアクリレート、アルケニルエーテル、エポキシ樹脂およびエポキシアクリレートが提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、柔軟性、低極性樹脂との相溶性などに優れたポリアルケニルエーテル系のポリウレタンなどを提供することにある。

【解決手段】 分子内に一般式 (I)



(式中、 n は、2～1000の整数を表し、 R^1 は、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す) で表される構造単位を含むポリウレタンなどを提供する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000162607]

1. 変更年月日

1990年 8月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町1丁目6番1号

氏 名

協和油化株式会社